

<http://www1.ipdl.jpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAa17504DA4000030000>

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

AC

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227969

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	1/09		C 2 2 C	1/09
	1/10			1/10
				A
				H

審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-26799	(71) 出願人	591275425 ニルス クラウセン ドイツ連邦共和国 ローゼンガルテン ア ウフ デン シュヴァルツェン ベルゲン 15
(22) 出願日	平成9年(1997)2月10日	(72) 発明者	ニルス クラウセン ドイツ連邦共和国 ローゼンガルテン ア ウフ デン シュヴァルツェン ベルゲン 15
(31) 優先権主張番号	1 9 6 0 5 8 5 8 . 9	(72) 発明者	フローリアン ヴァーグナー ドイツ連邦共和国 ハンブルク デニッケ シュトラッセ15
(32) 優先日	1996年2月16日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外 2 名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

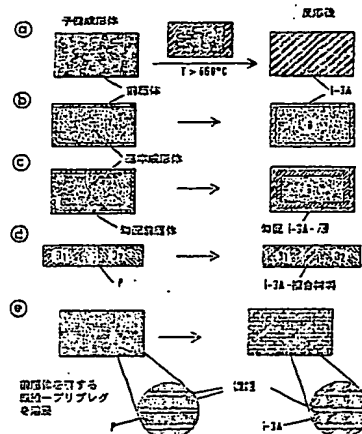
(54) 【発明の名称】 金属セラミック複合材料成形体の製造方法、機械製造、装置製造、モータ製造及びタービン製造分野におけるこれらなる構成部材、腐食条件下及び／又は酸化条件下での使用のための部材、

(57) 【要約】

【解決手段】 アルミニウムにより還元可能な少なくとも1種の酸化物の化合物及び場合により非酸化物の化合物又は元素からなる、場合により焼結された予備成形体を、少なくとも上層においてアルミニド及び Al_2O_3 の形成が行われるまで、液状アルミニウム又はアルミニウム合金と反応させる、主にアルミニドからなる金属相が浸透している Al_2O_3 濃度の高い相を有する金属セラミック複合材料成形体の製造方法。

【効果】 得られた成形体は耐摩耗性又は／及び高温安定性であり、機械製造分野、装置製造分野、モータ製造分野及びタービン製造分野において使用でき、さらに、機能性材料として、特に高効率ブレーキ部材として並びに電気的又は磁気的な機能性素子として使用可能である。

1-3A-成形体及びその製造原理



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主にアルミニドからなる金属相が浸透している Al_2O_3 濃度の高い相を有する金属セラミック複合材料成形体の製造方法において、アルミニウムにより還元可能な少なくとも1種の酸化物の化合物及び場合により非酸化物の化合物又は元素からなる、場合により焼結された予備成形体を、少なくとも上層においてアルミニド及び Al_2O_3 の形成が行われるまで、液状アルミニウム又はアルミニウム合金と反応させることを特徴とする金属セラミック複合材料成形体の製造方法。

【請求項2】 予備成形体として未焼結の成形体又はこの未焼結の成形体から焼結により製造された前駆体を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 複合材料の成形体、層、中間層又はマトリックスとして存在する酸化物含有の予備成形体を使用する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 緻密な成形体に対して20～50容量%の Al_2O_3 を含有する予備成形体を使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 予備成形体が、 Al_2O_3 を、 Al_2O_3 相が繋がった支持骨格を形成するような量で含有する、請求項4記載の方法。

【請求項6】 予備成形体の粒度及び液状アルミニウムとの反応条件を、平均で0.1～10 μm の Al_2O_3 粒度が得られるように選択する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 アルミニウムにより還元可能な酸化物の化合物として、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 CoO 、 Co_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 HfO_2 、 Li_2O 、 MnO 、 MgO 、 MoO_3 、 Na_2O 、 Nb_2O_5 、 Nb_2O_6 、 NiO 、 SiO_2 、 TiO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、ムライト、スピネル、ジルコン酸塩、チタン酸塩、並びにFe、Ti、Co、Ni、Zr、Si、Nb含有の鉱石、特にジルコン($ZrSiO_4$)又はイルメナイト($FeTiO_3$)のグループからなる少なくとも1種の化合物を含有する予備成形体を使用する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 微細に粉碎された構成成分から、プレス成形、射出成形又はスリップ注型成形により予備成形体を製造する、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 成形体の製造のために、0.1～100 μm の平均粒度を有する粉末を使用する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 成形体の製造のために使用した粉末混合物に、セラミック相又は/及び金属相を添加する請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 予備成形体の製造のために粉末混合物に、補強用材料又は/及び機能性材料を添加する請求項

1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 粉末混合物に粒子、球、小板、ホイスカー又は/及び繊維を添加する、請求項11記載の方法。

【請求項13】 補強用添加物の容量割合が5～50%である、請求項11又は12記載の方法。

【請求項14】 0.5～1000 μm の直径を有する補強用材料及び機能性材料を使用する、請求項11、12又は13記載の方法。

【請求項15】 添加された補強用材料又は機能性材料が、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物又は/及びケイ化物からなる、請求項11から14までのいずれか1項記載の方法。

【請求項16】 補強用材料又は機能性材料が、炭素、ダイヤモンド、 SiC 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 TiC 、 WC 又は/及び ZrO_2 からなる、請求項15記載の方法。

【請求項17】 補強用材料又は機能性材料が、5～150 μm の直径を有する小板又は連続繊維又は不連続繊維からなる、請求項11から14までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】 連続繊維からなる繊維積層物を使用する、請求項17記載の方法。

【請求項19】 補強用材料が被覆されたか又は未被覆の SiC 、 $SiCB$ 、 $SiCBN$ 、 Si_3N_4 又は/及びムライトの繊維からなる、請求項17又は18記載の方法。

【請求項20】 予備成形体がP/M法により製造される、請求項1から19までのいずれか1項記載の方法。

【請求項21】 5～60%の開口気孔率を有する予備成形体を使用する、請求項1から20までのいずれか1項記載の方法。

【請求項22】 開口気孔率が10～40%である、請求項21記載の方法。

【請求項23】 予備成形体が基本成形体上に層状に構成されて存在する、請求項1から22までのいずれか1項記載の方法。

【請求項24】 無機材料からなる基本成形体上の前駆体粉末が、10 μm ～1cmの層厚で設置される、請求項23記載の方法。

【請求項25】 未焼結成形体を酸素含有の雰囲気中で1000～1400℃の間の温度で焼結させる、請求項1から24までのいずれか1項記載の方法。

【請求項26】 緻密に焼結された予備成形体を使用する、請求項1から20までのいずれか1項記載の方法。

【請求項27】 1400～1700℃の温度で緻密な焼結を実施する、請求項26記載の方法。

【請求項28】 予備成形体を、660～1300℃の温度で、液状アルミニウム又はアルミニウム合金で処理

する、請求項1から27までのいずれか1項記載の方法。

【請求項29】 750～1100℃の温度で処理を実施する、請求項28記載の方法。

【請求項30】 予備成形体を、少なくとも表面領域が部分的に Al_2O_3 及びアルミニドに転移されるまで、液状 Al 又は液状 Al 合金と接触させる、請求項1から29までのいずれか1項記載の方法。

【請求項31】 予備成形体を、液状アルミニウム又はアルミニウム合金中へ浸漬する、請求項1から30までのいずれか1項記載の方法。

【請求項32】 液状又は液化されたアルミニウム又はアルミニウム合金を予備成形体の表面上に設置する、請求項1から30までのいずれか1項記載の方法。

【請求項33】 予備成形体を、真空中で、又は空気中で常圧下で、又は不活性ガス中で、又は還元雰囲気下で、又は加圧下で、液状アルミニウムもしくはアルミニウム合金で処理する請求項1から32までのいずれか1項記載の方法。

【請求項34】 アルミニウム又はアルミニウム合金を粉末懸濁液として予備成形体表面上へ適用し、表面上へ作用する熱処理により液化させる、請求項1から30又は33項までのいずれか1項記載の方法。

【請求項35】 製造された複合材料成形体を、酸素含有雰囲気中で800～1400℃の温度で加熱することで、 Al_2O_3 濃度の高い上層が形成されるまで後処理にかける、請求項1から35までのいずれか1項記載の方法。

【請求項36】 複合材料成形体を、真空中で、又は不活性又は還元性の雰囲気中で、1300～1600℃の温度で、組織構造の改善のために熱処理する、請求項1から35までのいずれか1項記載の方法。

【請求項37】 請求項1から36までのいずれか1項記載の方法により製造された複合材料成形体からなる、機械製造、モータ製造及びタービン製造分野において使用される耐摩耗性又は/及び高温安定性の構成部材。

【請求項38】 請求項1から36までのいずれか1項記載の方法により製造された複合材料成形体からなる、腐食条件下及び/又は酸化条件下での使用のための部材。

【請求項39】 請求項1から36までのいずれか1項記載の方法により製造された複合材料成形体からなる機械的機能性材料。

【請求項40】 請求項1から36までのいずれか1項記載の方法により製造された複合材料成形体からなる電気的又は磁氣的機能性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属セラミック複合材料成形体の製造方法、機械製造、装置製造、モータ

製造及びタービン製造分野におけるこれからなる構成部材、腐食条件下及び/又は酸化条件下での使用のための部材、及び機械的、電気的及び磁氣的機能性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 セラミック又は金属セラミックの成形体並びに機能性部品の表面もしくは構成部材並びに繊維強化されたか又は他の材料で強化された複合材料のマトリックスの反応形態は、材料工学において特に簡単で及び経済的は製造方法に属する。この原則は、多くの場合に通常（反応しない）製造温度を下回る温度で、2種以上の廉価な原料の反応を介して、高い価値の（high-value added）材料を製造することである。反応形態方法の典型的な特徴は：低コストで、ニアネットシェープ（near net shape）で、高純度である。

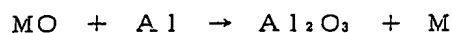
【0003】 セラミック材料に対する新しい補強コンセプトは、その結果セラミックの有利な特性が主に維持されているようにセラミックマトリックス中へ第2の相を組み込むことである。これについての例は、 Al_2O_3 マトリックス中での、転移可能な ZrO_2 粒子（"Strengthening Strategies for ZrO_2 -Toughened Ceramics at High Temperatures", J. Mat. Sci. Eng., 71 (1985) 23）又はSiCホイスキー（"TZP Reinforced with SiC Whiskers", J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 288）である。慣用の複合材料理論によれば、低い降伏点及び僅かな弾性率を有する金属は、硬質で剛性のセラミックを強度の点で改善できないために、金属の組み込みは有効でないと考えられていた。このことが常に当てはまらないことが最近になって示された（"Effect of Microstructure on Thermal Shock Resistance of Metal-Reinforced Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 701及び"Metalle verbessern mechanische Eigenschaften von Keramiken", Spektrum der Wissenschaft, Januar (1993) 107）。確かに、得られた強化は、典型的なサーメットの組織構造を逆転させた場合、つまりセラミックが強固なマトリックスを形成し、そのマトリックス内へ侵入する結晶化した金属相が埋め込まれている場合にのみ可能である。この場合、組織構成成分を交換したものを「メトサー（Metcers）」という表示で概念的に表せる。この複合材料の強化された組織構造の外側に、著しく小さな寸法の金属相が、古典的なサーメットと比べた改善の要因となる。セラミックマトリックス中に埋め込まれた金属は、脆性の金属間化合物相に該当すると思われる「フリー（frei）」の状態よりも本質的により良好な機械的特性を有する（"Metcers - a Strong Variant of Cermetts", Cfi/Ber. DKG 71 (1994) 301）。

【0004】 この新しい種類の金属-セラミック複合材料の製造のために、今まで多様な方法、例えば指向性の溶融酸化（DMO）が適用された、この場合、 Al/Al_2O_3 -複合材料が Al 溶融物上に空気中での酸化に

より成長する(例えば, "Formation of Lanxide™ Ceramic Composite Materials", J. Mat. Res., 1 (1986)81 及び "Directed Oxidation of Molten Metals", in: Encyclopedia of Mat. and Eng. (Ed. R. W. Cahn), Supplementary Vol. 2, Pergamon, Oxford (1990)111参照)。他の実施可能な方法は、ダイカスト法("Application of the Infiltration Technique to the Manufacture of Cermets", Ber. Dt. Keram. Ges., 48 (1971) 262-8) 及び多孔性セラミック予備成形体の溶融金属を用いた溶浸("Method for Processing Metal-Reinforced Ceramic Composites", J. Am. Ceram. Soc., 73 [2] 388-393 (1990)) である。ガス圧力溶浸(Gasdruckinfiltration)は、濡れの悪い金属をセラミック予備成形体中へ溶浸させる可能性を提供する(例えば, "Microstructure and Properties of Metal Infiltrated RBSN Composites" J. Eur. Ceram. Soc. 9 (1991)61-65参照)。この場合、まず金属を真空中で溶融し、たいいてい溶融温度を100~200℃上回る溶浸温度が達成された後、セラミックをこの溶融液中へ浸漬し、ガス圧力をかける。この方法は、慣用のダイカスト法により溶浸されなかった高融点の金属についても適しているが、著しく費用がかかる。

【0005】Alが浸透したAl₂O₃成形体が製造されるもう一つの方法は、SiO₂含有のセラミック成形体の反応溶浸(Reactive Metal Infiltration)に基づく(例えば "Al₂O₃/Al Co-Continuous Ceramic Composite (C*) Materials Produced by Solid/Liquid Displacement Reactions: Processing, Kinetics and Microstructures", Ceram. Eng. Sci. Proc. 15 (1994) 104参照)。

【0006】Al及びAl₂O₃含有の複合材料成形体は、さらに、テルミット反応(SHS: Self-Propagating High-Temperature Synthesis)により製造することができる。今まで多数のこの種の反応が試されていた。この反応は全て次の反応式:



により進行し、その際、Mは金属を表し、MOは金属酸化物を表す(例えば "Combustion Synthesis of Ceramic and Metal-Matrix Composites", J. Mat. Synth. Proc. 2 (1994) 71 及び "Thermodynamic Analysis of Thermite-Based Reaction for Synthesis of Oxide-B4C Composites", J. Mat. Synth. Proc., 2 (1994) 217 及び 227参照)。全てのSHS-複合材料は制御不能な熱の発生に基づき(反応の著しい発熱の結果)、多孔性で、不均一で、粗い組織構造を示す。従って、この強度は、100MPaを上回るのは希であり、構成部材として使用できない。

【0007】以前から、多くの分野に関する材料研究の目的は、金属-セラミック-複合材料においても金属を金属間化合物に置き換えることである。特に、Al(アルミニウム)の金属間化合物が、特にその僅かな比重、良

好な高温安定性及びその酸化安定性に基づき挙げられる(例えば, "Intermetallic Compounds", Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 288, 1993参照)。しかしながら、セラミック相を有するアルミニドの粉末冶金は、非常に費用がかかる、それというも、一方でアルミニド粉末製造が極端に不活性の条件に基づき著しく高価であり、他方でホットプレス、熱間鍛錬(Heisssschmiden)、熱間押出又は熱間静水圧プレス(Heissisostatpressen)又は爆発成形によってのみ完全な緻密化が可能であるためである(特に, "Powder Processing of Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites(IMC)" p:93-124 in Processing and Fabrication of Advanced Materials for High-Temperature Applications-II, ed. V. A. Ravi et al, The Min. Met. Mat. Soc., 1993参照)。さらに、全ての場合に、アルミニドはマトリックスを生じ、Al₂O₃は分散相として50%を下回る容積割合で分散する(例えば "A Review of Recent Developments in Fe-Al-Based Alloys", J. Mat. Res. 6 (1991) 177 9 及び "Powder Processing of High Temperature Aluminate-Matrix Composites", H-T Orderd Intermetallic Alloys III, 133 (1988) 403参照)。このような複合材料の製造の際に、2種以上の金属を相互に所望のアルミニドに反応させるために反応熱を利用する可能性も生じるが、今まで試験されてきた全ての場合に、粗く不均一な組織構造を生じ、その結果、機械的特性は全く計測されなかった("Reactive Sintering Nickel-Aluminide to Near Full Density", PMI 20 (1988) 25)か、又は予備成形された成形体をもう1つの工程でさらに後ホットプレスしなければならなかった("SHS of TiAl-SiC and TiAl-Al₂O₃ Intermetallics Composites", J. Mater. Sci. Let., 9 (1990) 432)。

【0008】今まで公知の全ての複合材料タイプ及びその製造方法は、特徴的な欠点を有する。ダイカスト法は、例えば技術的理由から(適当な耐圧容器材料が存在しないため)、Al合金については適しているが、高融点のアルミニドについては適していない。同様のことが、アルミニドを1400℃をはるかに上回る温度で溶浸させることができるガス圧力溶浸にも通用する。さらに、凝固したアルミニド溶融物からなる溶浸された複合材料成形体はなお加工しなければならず、このことは著しく費用がかかり、簡単な形状についてのみ可能である。反応成型法DMO及びC*はSi含有又はMg含有のAl合金を有するAl₂O₃成形体についてのみ適用可能で、つまりアルミニド含有合金については適用できない。さらに、平均で2cm/日の反応速度は極端に遅く、それによりプロセス期間は過度に長くなる。全ての粉末冶金方法は、今までオキサイドセラミックスのサーメットについての典型的な欠点が生じる、つまりこの構造は熱間の後圧縮なしで多孔性で、粗く(たいいていは10μmよりもはるかに大きい組織構造である)、不均一であり、

そのため強度及び破壊強さは不十分である。

【0009】前記した一連の欠点を解決するための過去の提案に従って、強力に混合し、粉碎されたAl及び酸化物、及び場合により他の添加物からなる粉末混合物から未焼結成形体を成形し、これを不活性雰囲気中での熱処理においてAl₂O₃含有及びアルミニウム含有の複合材料に転移させ、つまり反応成形(3A法)する。この方法は、a) 1400℃を上回る温度で実施しなければならず、b) この反応及び緻密化は10~20%の収縮を伴い、このことがとりわけ複合材料への適用を困難にしておき、c) 強力な粉碎は有機溶剤中で実施しなければならず、これはこの方法があまり環境に優しくなく、かつ費用がかかり、d) 微細なAl粉末成分は混合物の可燃性を容易にし、その結果費用のかかる安全手段が必要となり、e) 粉碎の間に酸化するAl成分(安全性の理由から必要である)は正確に調節できず、f) この方法は、中実の成形体を製造するために適しているが、層の製造には適していない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、製造された製品の品質低下なしに、前記した過去の提案の欠点を回避することであった。

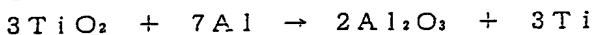
【0011】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、本発明により、主にアルミニウムからなる金属相が浸透しているAl₂O₃の濃度の高い相を有する金属セラミック複合材料成形体の製造方法において、少なくともアルミニウムにより還元可能な酸化物の化合物、及び場合によりさらに酸化物でない化合物又は元素からなる予備成形体(これは場合により、焼結されている)を、少なくとも表面層中でアルミニウム及びAl₂O₃の形成が行われるまで液状アルミニウム又はアルミニウム合金と反応させることにより解決される。

【0012】

【発明の実施の形態】この予備成形体は未焼結の成形体であるか又はこの未焼結の基本成形体から焼結(もしくはプラズマ溶射)により製造された前駆体であることもできる。

【0013】従って、本発明の場合、複合材料の成形体、層、中間層又はマトリックスとして構成され、かつ未焼結の状態又は予備焼結された状態で存在することができる、酸化物含有の予備成形体を、液状Al又はAl合金と、Al₂O₃及びアルミニウムを含有する材料(以後これをi-3Aと表す(溶浸アルミナ-アルミニウム合金; infiltrated alumina-aluminide alloys))が得られるまで反応させる。この場合に進行する反応は、アルミニウムにより還元可能な酸化物の化合物としてTiO₂を含有する予備成形体の場合について、例えば次の反応式:



Al

により表すことができる。この酸化物の他に、予備成形体は有利になおAl₂O₃を、緻密な成形体に対して20~50容量%の量で含有する。有利に、つながった支持骨格を形成するAl₂O₃相が存在するような量でAl₂O₃を含有する予備成形体から出発する。

【0014】Al₂O₃相は、平均で0.1~10μmの粒度を有するAl₂O₃を有するのが有利である。金属相は1種以上の次のアルミニウムを含有する: TiAl, TiAl₃, Ti₃Al, Ni₃Al, NiAl, Fe₃Al, FeAl, Zr₃Al, Ni₂TiAl, Fe₃(Al, Si), NbAl₃, Nb₃Al, TaAl₃, Ta₃Al, FeCrAl, Fe₃AlC, Co₂TiAl, FeTiAl, Ti₂NbAl, Ti₃(Al, Si)₃。さらに、金属相はAlを含有することができる。さらに、この金属相はAu, Ag, B, Ce, Cu, Ca, Cr, Co, Fe, Ge, Hf, K, U, Mo, Mg, Mn, Ni, Ta, Ti, Zn, Zr, Si, Sb, Sn, Y, Sc, W, Vのグループからなる元素を含有することができる。

【0015】アルミニウムにより還元可能であり、予備成形体中に使用することができる酸化物の化合物の例は、CaO, Cr₂O₃, CuO, Cu₂O, CoO, Co₂O₃, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, HfO₂, Li₂O, MnO, MgO, MoO₃, Na₂O, Nb₂O₅, Nb₂O₃, NiO, SiO₂, TiO, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZrO₂, ムライト、スピネル、ジルコン酸塩、チタン酸塩並びにFe, Ti, Co, Ni, Zr, Si, Nb含有の鉱石、特にジルコン(ZrSiO₄)又はイルメナイト(FeTiO₃)である。

【0016】この予備成形体は、公知の粉末冶金方法により、例えばプレス成形、射出成形又はスリップ注型成形等により、微細に粉碎された成分から製造される。このため、0.1~100μm、特に有利に0.3~10μmの平均粒度を有する粉末を使用するのが有利である。主要な成分、つまり少なくとも1種のアルミニウムにより還元可能な酸化物及びAl₂O₃の他に、予備成形体の製造のために使用される粉末混合物に、付加的にセラミック又は金属相が添加されていてもよい。

【0017】この粉末混合物は場合により補強用材料及び機能性材料を添加することもできる。これらは、有利に、粒子、球、小板、ホイスクー、繊維等であることができる。このような補強用添加物の容量割合は、有利に、5~50%の間にあることができる。より大きな又はより小さな添加物の場合、基本成形体の特性はもはや同じ程度に達成されず、もしくは得ようとした補強効果は僅かになる。この補強用材料又は機能性材料は、有利に0.5~1000μmの直径を有する。この場合、特に、基本成形体の機械的特性が保持される。この添加された材料は、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物及び／

又はケイ化物からなり、有利にこの材料は炭素、ダイヤモンド、 SiC 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 TiC 、 WC 又は/及び ZrO_2 からなる。 ZrO_2 は組織構造の成長のために特に有利であると判明した。

【0018】この予備成形体は、未焼結成形体であるか、又は予備焼結したもしくはプラズマ溶射した前駆体であることができる。

【0019】有利に、この粉末混合物は、 Al_2O_3 相が予備焼結された又は/及びプラズマ溶射された前駆体中でつながった網状構造を形成するように構成される。さらに、 Al_2O_3 相は相応する補強用材料により形成されていることができ、この補強材料は特に小板又は5~150 μm の直径を有する連続繊維又は不連続繊維からなることができる。繊維が連続した形で存在する場合、有利に繊維積層物（プリプレグ）の形で使用される。

【0020】この場合、特別な実施態様によると、予備成形された繊維積層物は、先に定義したように、前駆体—粉末懸濁液を用いて浸透させる。他の適当な補強用材料は、例えば SiC 、 SiCB 、 SiCBN 、 Si_3N_4 又はムライトの被覆されたか又は未被覆の繊維からなる。つながった Al_2O_3 相を未焼結成形体の表面上に設置する、例えば Al_2O_3 不含の未焼結成形体を取り囲む Al_2O_3 容器の形に設置することも可能である。

【0021】未焼結成形体もしくは前駆体の製造のために使用された粉末混合物は、さらに、液状アルミニウムと反応してアルミニドになる酸化物でない化合物又は元素を添加することができる。

【0022】場合により前駆体が製造される未焼結成形体の製造は、公知の粉末冶金の方法により行われる。いわゆる全てのP/M法、つまり一軸プレス成形又は静水圧プレス成形、射出成形、スリップ注型成形、押出成形等が適している。この方法は、当業者に公知であり、ここではさらに詳説しない。前駆体の形成下で後に焼結処理するための未焼結成形体の製造の適用の際に、製造方法の相応する調節により、未焼結成形体の気孔率を望ましいように調節することができる。従って、本発明の有利な実施態様により、未焼結成形体の成形は、引き続き焼結の後にも大部分開口する気孔率が存在するように行われる。典型的には、未焼結成形体の製造の際に、静水圧プレス成形により、例えば、50~900MPaの圧力で、未焼結密度を49%TD(50MPa)~62%(900MPa)の間で変化させることができる。

【0023】開口する気孔率は有利に5~60%、特に有利に10~40%である。

【0024】未焼結成形体もしくは前駆体は基本成形体上に、例えば懸濁液中への浸漬（ディップコーティング）により、懸濁液の噴霧又は、熱的又はプラズマ溶射のようなスプレー塗布により層状に構成されていてもよい。この場合、粉末懸濁液は、未焼結成形体の製造のための粉砕された出発材料から水性又は有機溶剤中に懸濁

させることにより製造される。この実施態様の場合、この層は複数の個々の層から構成されることができ（勾配を付けられる）、その際、個々の層は、最上層としての未焼結成形体もしくは前駆体の材料並びに基本成形体の材料を含有する。この場合、基本成形体材料の容積割合は、層が増加すると共に基本成形体の方向に向かって連続的に又は不連続的に増加する。この種の層の製造の場合、前駆体にとって特定の粉末混合物を、乾燥で、水中又は有機液体中で、前記の懸濁液を形成させながら粉砕させるのが有利である。このために特にボールミルが適している。

【0025】本発明のこの実施態様において、前駆体粉末を、無機材料からなる任意の基本成形体上に、10 μm ~1cmの層厚で塗布することができる。こうして製造された基本成形体層は、次に、前記したように焼結することができる。この焼結自体は、有利に酸素含有の雰囲気中で、特に空気中で1000~1400℃の温度で行われる。

【0026】前記したように、多孔性の形で焼結された予備成形体（前駆体）が得られる。しかしながら、本発明にとって緻密に焼結された予備成形体も適している。このような予備成形体は例えば1400℃~1700℃の温度で得ることができる。

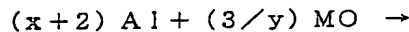
【0027】前記したように製造された未焼結成形体又は前駆体は、完全に又は表面領域において少なくとも部分的に Al_2O_3 及びアルミニドへ転移されるまで、液状アルミニウム又は液状アルミニウム合金と接触させられる。適当な温度は660~1300℃、有利に750~1100℃である。この処理は、未焼結成形体又は前駆体を液状のアルミニウム中へ浸漬することにより行われるか、又は液状又は液化されたアルミニウムを表面に適用することにより行われる。液状アルミニウム（以後アルミニウム合金を含む意味と解釈する）を用いた処理は、真空中、常圧下で、空気中で又は不活性雰囲気中で、例えば N_2 又はAr中で、還元性の雰囲気中で、例えばホルミールガス（Formiargas）、 H_2 等又は加圧下で行われる。特に、液状アルミニウムはガス圧力下で又はスクイーザーキャスト（Squeeze-Casting）で作業することができる。

【0028】完全に転移された成形体を製造する場合、この液状アルミニウムを用いた処理は、液状アルミニウムが予備成形体の孔空間中へ侵入し、そこで反応することができるように実施される。もう一つは、アルミニウムを粉末懸濁液の形で予備成形体上へ吹き付けるか、又は予備成形体をアルミニウム粉末懸濁液中に浸漬し、引き続き、主に表面上に作用する熱処理によりアルミニウムを660℃を上回る温度にもたらし、反応を行うことができる。これについての実施態様は、例えば相応する温度を生じさせることができるレーザーが適している。同様に、熱的又はプラズマ溶射、CVD又はPVDによ

りアルミニウムを前駆体の表面上に設置することも可能である。

【0029】本発明により製造された複合材料成形体は、後処理にかけられることもできる。この場合、成形体は酸素含有の雰囲気中で、800～1400℃の温度で、 Al_2O_3 の高い濃度の上層が形成されるまで加熱される。別の方法又は付加的方法では、成形体を真空中で又は不活性又は還元性の雰囲気中で、1000～1600℃の温度で、目標の特性を有する金属間化合物の相及び場合により金属相の所望の構造が形成されるまで焼結させることができる。

【0030】本発明による方法の最も簡単な実施態様において、アルミニウムにより還元可能な酸化物（例えば TiO_2 、 NiO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 CoO 、 Co_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 HfO_2 、 Li_2O 、 MnO 、 MgO 、 MoO_3 、 Na_2O 、 Nb_2O 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 SiO_2 、 TiO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、ムライト、スピネル、ジルコン酸塩、チタン



MO は金属酸化物を表し、 $M_xAl_{3/y}$ は相応するアルミニドを表す。反応式1による表1中の進行する全ての反応は、容量の増加と関連している、つまり、出発物質（左側）の総容量は、反応生成物（右側）の容量よりも大きい。しかしながら、予備成形体は、熔融物浴中に十分に存在している Al をまだ含有していないため、予備成形体の気孔率 P を埋める際に Al は容量バランスにおいて考慮する必要はない。このことは、多孔性の予備成形体の内部で反応は容量増加 ΔV と関連していることを

	ΔV
$13 Al + 3 TiO_2 \rightarrow 2 Al_2O_3 + 3 TiAl$	190 t
$7 Al + 3 TiO_2 \rightarrow 2 Al_2O_3 + 3 TiAl$	90 t
$5 Al + 3 TiO_2 \rightarrow 2 Al_2O_3 + Ti_3Al$	71 t
$28 Al + 3 Nb_2O_5 \rightarrow 5 Al_2O_3 + 6 NbAl$	105 t
$12 Al + 3 Nb_2O_5 \rightarrow 5 Al_2O_3 + 2 Nb_2Al$	21 t
$13 Al + 3 Nb_2O_5 \rightarrow 5 Al_2O_3 + 3 Nb_2Al$	26 t

【0034】これから次の式が生じる：

【0035】

【数1】

$$\Delta V = \bar{V} (1-P) \quad (2)$$

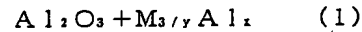
【0036】その際、 P は予備成形体の総気孔率 P_g 及び出発混合物の金属酸化物 V_{no} の容量割合

【0037】

$$P = \frac{P_g}{(1-P_g) \bar{V}_{no} + P_g} \quad (3)$$

【0040】この理論的調査の際に、予備成形体の外側の寸法は反応溶浸の後でも保持されることが想定され

酸塩並びに Fe 、 Ti 、 Co 、 Ni 、 Zr 、 Si 、 Nb 含有鉱石、特にジルコン($ZrSiO_4$)又はイルメナイト($FeTiO_3$)からなる粉末プレス成形体を、1000～1400℃の温度で、開口する気孔率(P_g)が20～50%の間にあるように予備焼結させる。付加的に Al_2O_3 を含有するのが有利である。特に有利に、 Al_2O_3 割合が、 Al_2O_3 相がつながった支持骨格を形成する程度高いのが好ましい(緻密な成形体に対して20～50容量%)。たいていの場合、この予備成形体の外側の寸法が未焼結のプレス成形体の寸法と比較してほとんど変化しない、つまり予備焼結した予備成形体の所望の気孔率が、未焼結成形体の調節により、つまりプレス圧力を介して調節することができる。引き続き、予備成形体(図1a参照)を液状 Al 中に浸漬し(図3a)、真空中、常圧下(N_2 、 Ar 、同様に空気)又は加圧下(ガス圧力、 Ar 、 N_2 等又は機械的圧力、例えば射出成形装置において生じる、図3b参照)で、液状 Al で溶浸させる。溶浸の間に、反応は次のように完全に又は部分的に進行する：



意味している。この反応と関連する、多孔性の予備成形体に関していない容量増加

【0031】

【外1】

ΔV

【0032】は次の表1中に記載されている。

【0033】

【表1】

【外2】

$$(\bar{V}_{no} + \bar{V}_{Al_{203}} = 1)$$

【0038】から計算される。

【0039】

【数2】

る。このことは実験に基づき確認されている。添付された図面との関連でこのことを次に詳説する。

【0041】図面において、図1は本発明によるi-3A-構成部材及びi-3A-層の製造の原理を示し、図2は $P/\Delta V$ の関係に依存して進行する反応の原則を示し、図3は予備成形体の前記した多様な製造方法及びアルミニウムとの反応を示し、図4は液状アルミニウムを用いた予備成形体の反応における Al_2O_3 相の作用を示す。

【0042】 $P=\Delta V$ (図2-I参照) の場合、予備成形体の全体の孔空間は反応生成物 ($Al_2O_3 + M_{3/2}Al$) により埋められる。 $P>\Delta V$ の場合は、反応生成物により埋められていない空間 ($P_{res}=P-\Delta V$) はAl又はAl合金により埋められる (これについては、図2-II参照)。これは、特に $TiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + TiAl_3$ の系において反応溶浸されたi-3A-試料中で検出された。これに対して孔空間が反応生成物の拡張のために比較的小さい場合 (つまり $P<\Delta V$)、反応溶浸の際に多様な結果が生じる (図2-II Ia~e)。特に $ZrO_2 \rightarrow Al_2O_3 + (ZrAl_3, ZrAl_2)$ の系において、Al溶融液中での反応成形時の拡張もしくは崩壊が生じる (図2-II Ic参照)。このことは主として、前駆体中にほとんど又は全く Al_2O_3 が存在しないことに起因しており、有利な Al_2O_3 網状構造の支持作用が及ぼされない (図4参照)。比較的高い Al_2O_3 割合の添加の場合 (それにより $P>\Delta V$)、 $ZrO_2 (+Al_2O_3)$ と共に、僅かな割合のAlを有する緻密な $Al_2O_3 - (ZrAl_3, ZrAl_2)$ -成形体 が得られ、これは実際に相応する予備成形体と同様の寸法を有している。

【0043】本発明による方法により、たいていの場合に次の特性の改善が達成される：誤差許容性、破断強さ、強度、熱衝撃抵抗、酸化安定性、腐食安定性、硬度、耐摩耗性及び一般的な高温方法。この場合、所望により次の潜在的利点を達成することができる：

1. 完全に又は表面的にi-3Aからなる部品のニアネットシェーブ製造。

【0044】2. 部品の表面のi-3A密封、つまり摩擦学的、熱機械的及び化学的耐久性の改善のため。

【0045】3. セラミック構成部材だけでなく、金属 (錆びた鋼) の表面密封の可能性及び適当なプロセス実施の際の相応する変性されたセメント又はコンクリートからなる部品の表面密封の可能性。

【0046】4. 繊維強化された複合材料についてのi-3A-マトリックスの収縮しないインサイトウ (in situ) 製造法。

【0047】5. 反応のために適した予備成形体の簡単で、危険のないかつ環境に優しい作業法 (水性媒体中で)。

【0048】6. 部品、層、接合 (Joining) 及びマトリックスの形の予備成形体の製造のための湿式又は乾式の全体的な粉末冶金的方法の適用性。

【0049】7. 熱的又はプラズマ溶射、CVD又はPVDのような設置方法による層前駆体の製造。

【0050】8. 750~1100℃の温度での、つまりたいていの繊維積層物 (プリプレグ) が安定である温度での液状Al中への予備成形体部品 (もしくは成形品の予備成形体変性された表面) の浸漬による簡単な方法の実施。

【0051】9. ダイカスト装置 (スクイズキャスト装置) 及び他のAl成形品製造のために使用されるキャスト装置及び機械の使用。

【0052】10. アルミニド-反応のための液状AlもしくはAl合金による予備成形体の良好な濡れ。

【0053】11. 残りの孔空間のAlによる充填に基づき、少なくとも特性制御された表面領域における無孔性のi-3A組織構造の達成。

【0054】これらの特性に基づき、本発明により得られた成形体は、特に耐摩耗性又は/及び高温安定性の成形品として、機械製造分野、装置製造分野、モータ製造分野及びタービン製造分野において、並びに腐食試験及び酸化試験のために適している。さらに、機能性材料として、特に高効率プレーキ部材として並びに電氣的又は磁氣的な機能性素子として使用可能である。

【0055】

【実施例】次の実施例は、本発明及び前記の実施態様をさらに詳説する。

【0056】例1

反応式 (2) 及び (3) に記載された関係を利用するために、次の例を実験的に実施した： TiO_2 32容量%及び Al_2O_3 68容量%からなる粉末混合物100gを H_2O 中で1h磨砕し、その後、ロトバープ (Rotovap) で乾燥し、引き続き静水圧で300MPaで高さ10mm及び直径10mmの円筒状試料にプレス成形した。この未焼結の試料は約60%DTの密度を有していた。これを空気中で1200℃で30分の予備焼結により本質的にではなく変化させた ($P_g=41\%$)。このことから $P=0.68$ 及び $\Delta V=0.62$ が挙げられる。それにより完全な反応溶浸の後に6%の残留Al割合 ($P_{res}=P-\Delta V$) が生じた。溶浸は Al_2O_3 をほぼ中で純粋なアルミニウムを用いて850℃で20分間12MPaのAr圧力下で行った。完全に反応したi-3A-試料はほぼ同じ寸法 (0.2%の線状の拡大) を有し、 Al_2O_3 約55容量%、 $TiAl_3$ 約35容量%及びAl約10容量%からなっていた。この結果は、理論的な予測と比較的良好に一致する。もう一つの試験において同様の前駆体スリップで Al_2O_3 繊維積層物 (Nextel 720) の10層からなる繊維成形体 (プリプレグ) を浸漬させ、その後、前記したような条件下でプレス成形し、予備焼結した。予備焼結後に小さな亀裂を有している繊維前駆体成形体は、反応溶浸の後に亀裂がなく、完全に緻密であった。研磨外観分析により、 Al_2O_3 繊維

が主に $TiAl_3$ により取り囲まれており、この反応から生じるか及び添加された Al_2O_3 はこの繊維上に成長していなかったことが示された。

【0057】例2

例1のスリップを用いたもう一つの試験において、例1と同様にプレス成形し、 $1100^\circ C$ で20分間予備焼結した（開口する気孔率約45%）円筒状の Al_2O_3 -試料を、数回スリップ中に浸漬し、約 $100\mu m$ の厚さの表面層を生じさせた。こうして被覆された多孔性成形体を、その後 $1300^\circ C$ で20分間焼結させ、引き続き例1と同様に反応溶浸させた。その後、この円筒体は、前記した $i-3A$ -中実円筒体と同様の組成を有する約 $100\mu m$ の厚さの層を備えた予備焼結された Al_2O_3 成形体の寸法の多孔性の Al_2O_3 -内部からなる。この例は、図3dに図示されている。このように、多様な材料の緻密な基本成形体も、 $i-3A$ -複合材料で密封することができるか又は被覆することができる。

【0058】例3

Al_2O_3 68容量%及び TiO_2 32容量%からなる円筒体試料を、例1と同様に $300MPa$ まででプレス成形し、その後、空气中で1h焼結させた。その後、この密度は約65%TDであった。この試料を Al_2O_3 中に置き、 Al_2O_3 の小さな管を用いて浮かぶように押さえ、引き続き Mg 粉末5重量%を付加的に含有する Al 粉末（Alcan 105）を周囲に振り入れた。引き続き、るつぼを真空中で $1000^\circ C$ に加熱し、そこで20分間保持し、 Al 合金を浸透させ、 TiO_2 と反応させることができた。その際、この前駆体は完全に反応した。純粋な Al を用いた同じ種類の試験の場合、円筒成形体のコア領域は未反応のまま（図2I及びIIの中央の図参照）、このことは、濡れが Mg 含有の合金の場合よりもいくらか悪く、その結果、表面領域が早い時期に反応生成物の $TiAl_3+Al_2O_3$ で「閉塞」されることを示唆している。

【0059】例4

Al_2O_3 50容量%（MPa 4, Ceralox Condea, Brunsbuetel）及び TiO_2 50容量%（Riedel de-Haen, Seelze）からなる粉末混合物 $100g$ を、 H_2O 中で4h摩砕機中で $3Y-TZP$ -粉砕球（ $3Y_2O_3-ZrO_2$ 、直径 $2mm$ ）を用いて粉砕した。ロトバープ乾燥器中で乾燥させた後、円筒形の前駆体試料（高さ $5mm$ 、直径 $10mm$ ）を静水圧で $50\sim 900MPa$ の圧力で圧縮した。この未焼結密度は、この場合、49%TD（ $50MPa$ ）～62%TD（ $900MPa$ ）の間で変えられる。この試料の一部を $1100^\circ C$ で空气中で1h予備焼結させ、この場合、その寸法は変化しなかった。その後、この試料を液状 Al （純粋な Al 、99.999%）に浸漬し（これについては図1a参照）、 $900^\circ C$ で $10MPa$ の Ar ガス圧に30分間さらした。引き続き、この試料を Al 浴から引き上げ、空气中で冷

却させ、軸方向に切断した。この分析は外側の寸法の拡大率が約0.5%より少なかったことを示した。前駆体未焼結密度の約55%TDまでの密度を有する試料は、完全に反応し、つまり、 TiO_2 はもはや確認されなかった。この試料は、 $\alpha-Al_2O_3$ 約70容量%まで及び Al 約1.5～5容量%を有する $TiAl_3$ 及び $TiAl$ の混合物30容量%までからなる。 $>55\%TD$ の前駆体未焼結密度を有する試料は、なお痕跡量の TiO_2 を含有しており、その際、62%TD試料は中心では全く未反応であった。研磨された $i-3A$ -試料中への $10kg$ のピッカース硬度試験は分岐した亀裂を示し、このことから $6MPa\sqrt{m}$ を上回る K_{Ic} -値を見積もることができた。

【0060】例5

例4と同様の種類の一連の試験が、 TiO_2 を用いて（a） NiO （Aldrich, Steinheim）、（b） Fe_2O_3 （Aldrich, Steinheim）、（c） Nb_2O_5 （Johnson Matthey, Karlsruhe）、（d） $m-ZrO_2$ （Dynazirkon F, Dynamit NobelAG）、（e） MoO_3 （Cu-Byproduct, Uni Chile, Santiago）、（f）イルメナイト（ $TiFeO_3$, CSIR, Neuseeland）及び（g） ZrO_2 及び Nb_2O_5 からなる混合物（50:50）で実施した。例4と同様に、 Al 反応を実施し、これらの試料を分析した。全ての場合に、例4とほぼ同じ組織構造が生じ、 Al_2O_3 マトリックスの他に浸透しているアルミニウム層が形成され、その際、それぞれ、相応する系の Al の濃度の高い相が支配的であり、全ての場合になお少量の Al （ <5 容量%）を確認することができた。典型的な構造寸法（ Al_2O_3 粒度、アルミニド-リガメント直径）は $0.5\sim 5\mu m$ であった。

【0061】例6

例4と同様に、 Al_2O_3 なしで ZrO_2 からなる一連の前駆体試料及び Al_2O_3 80容量%及び ZrO_2 20容量%を有する試料を製造し、例4と同様に熱処理した。 Al_2O_3 80容量%を有する試料は完全に、寸法の著しい変化なしで $i-3A$ -組織構造に転移したが、純粋な ZrO_2 試料は液状 Al 中で拡張し、崩壊した（これについては図2-II I c参照）。

【0062】例7

Al_2O_3 70容量%及び TiO_2 30容量%からなる粉末混合物 $100g$ を例4と同様に H_2O 中で粉砕し、引き続きこのスリップを石膏形中に流し込み $65\times 50\times 10mm^3$ の板にし、乾燥させ、その後、空气中で $2^\circ C/分$ の加熱速度で $1200^\circ C$ まで加熱し、この温度を30分保持した。その後、密度は69.5%TDであった。 $850^\circ C$ で、20分間、 $12MPa$ の Ar -圧力での純粋な Al を用いる圧力溶浸の後、試料は完全に反応した、つまりこの試料は主に Al_2O_3 （粒度 $0.3\sim 2\mu m$ ）からなり、 $TiAl_3$ からなるつながった金属相を有し、XRDにより検出可能な少量の Al （ <5

容量%)を有していた。

【0063】例8

例7と同様に予備焼結された試料を、 Al_2O_3 るつぼ中で N_2 中で大気圧(つまり0.1MPaの N_2)で、1100℃で、2.5%のMg含有のAl合金を溶浸させた。30分後に試料は完全に反応し、その際、この組織構造は例7からの試料とは異なっていた。

【0064】例9

Nb_2O_5 粉末(図2c参照)からなり、 Al_2O_3 を有していない、52%TDの密度を有する50MPaで一軸でプレス成形された未焼結成形体(4mmの高さ及び20mmの直径の円筒体)を、未焼結で、同様に20mmの内径を有する Al_2O_3 るつぼ中においた。その後、例4と同様の試料を、あらかじめ未焼結の前駆体上に固体の形で置いた2.5%のMg含有のAl合金を用いて、900℃で30分間反応溶浸させた。冷却後に、るつぼを軸方向に半分に割り、この製品を分析した。当初のプレス形状(つまり未焼結前駆体)は完全に測定可能な容

量の変化なしで、Alの痕跡量を有する Al_2O_3 及び $NbAl_3$ に転移されていた。同様の試験において、プレス成形体の代わりに Nb_2O_5 粉末をるつぼ中に振り入れ、2MPaで軽くプレス成形し(密度38%TD)、前記したように溶浸し、分析した。この反応製品は、軸方向に(半径方向はるつぼより抑制された)僅かに拡張した。 $NbAl_3$ 約55容量%まで及びAl及び Al_2O_3 45容量%までからなり、1~15 μm の典型的な相寸法を有していた。

【図面の簡単な説明】

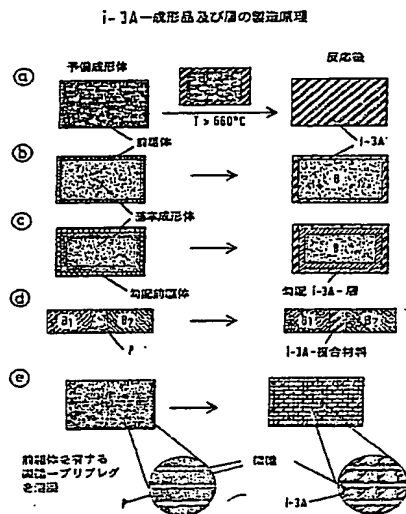
【図1】本発明によるi-3A-成形品及びi-3A-層の製造原理を示す図。

【図2】 $P/\Delta V$ の関係に依存して進行する反応原理を示す図。

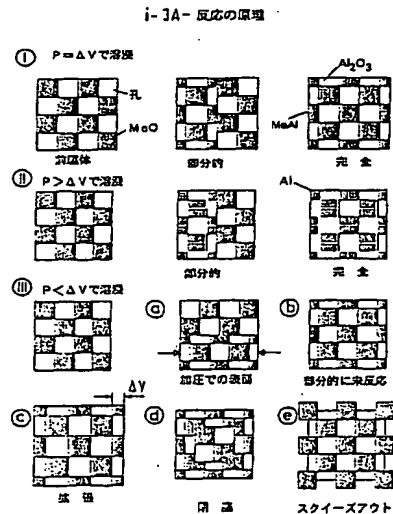
【図3】予備成形体の多様な製造方法及びアルミニウムとの反応を表す図。

【図4】液状アルミニウムを用いた予備成形体の反応における Al_2O_3 相の作用を示す図。

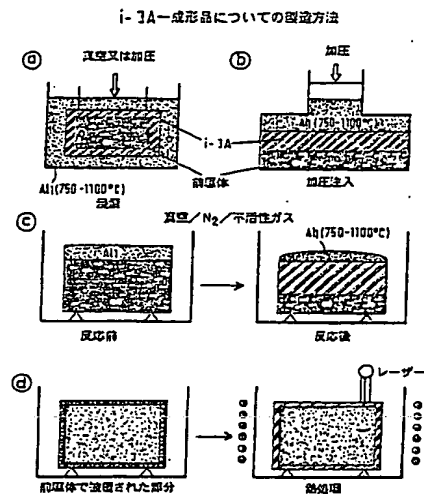
【図1】



【図2】

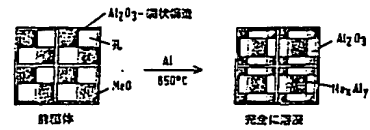


【図3】



【図4】

不活性の相 (Al₂O₃) の浸透性は孔が小さくΔVの場合に
前躯体の浸透を防止する



例:

40 重量% Al₂O₃-浸透性
19 重量% TiO₂
41 重量% 孔

40 重量% Al₂O₃-浸透性
15.9 重量% Al₂O₃
26.3 重量% TiAl₃
7.8 重量% Al

フロントページの続き

- (54) 【発明の名称】 金属セラミック複合材料成形体の製造方法、機械製造、装置製造、モータ製造及びタービン製造分野におけるこれらなる構成部材、腐食条件下及び/又は酸化条件下での使用のための部材、及び機械的、電気的及び磁氣的機能性材料